

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 novembre 2023 (16.11.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/218009 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08J 7/06 (2006.01) C08L 77/02 (2006.01)
C08J 7/12 (2006.01) C09K 21/14 (2006.01)

TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,
ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2023/062690

(22) Date de dépôt international :

11 mai 2023 (11.05.2023)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2204510 12 mai 2022 (12.05.2022) FR

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
[FR/FR] ; 25 rue Leblanc, Bât le Ponant, 75015 PARIS (FR).

(72) Inventeurs : RENARD, Olivier ; CEA GRENOBLE, 17
rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR). AU-
GER, Aurélien ; CEA GRENOBLE, 17 rue des Martyrs,
38054 GRENOBLE Cedex 09 (FR). DELMAS, Jérôme
; CEA GRENOBLE, 17, rue des Martyrs, 38054 GRE-
NOBLE cedex 09 (FR). ROUGEAX, Isabelle ; CEA
GRENOBLE, 17, rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE ce-
dex 09 (FR).

(74) Mandataire : BREVALEX ; Tour TRINITY, 1 BIS ES-
PLANADE DE LA DEFENSE, CS 6034, 92035 PARIS LA
DEFENSE CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH,

(54) Title: METHOD FOR CHEMICALLY MODIFYING A POLYMER PART IN ORDER TO IMPART FLAME RETARDANT PROPERTIES THERETO OR TO IMPROVE THESE PROPERTIES

(54) Titre : PROCÉDÉ DE MODIFICATION CHIMIQUE D'UNE PIÈCE POLYMÉRIQUE EN VUE DE LUI CONFÉRER DES PROPRIÉTÉS IGNIFUGES OU AMÉLIORER CELLES-CI

(57) Abstract: The invention relates to a method for chemically modifying a polymer part comprising at least one polymer that comprises, as reactive groups, amide groups -NH-CO- and/or hydroxyl groups -OH, the method comprising a step of covalently reacting all or some of these reactive groups with a flame-retardant compound from the phosphoric anhydride family by bringing the part into contact with the flame-retardant compound in the presence of at least one supercritical fluid.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de modification chimique d'une pièce polymérique comprenant au moins un polymère comprenant, comme groupes réactifs, des groupes amides -NH-CO- et/ou des groupes hydroxyles -OH, ledit procédé comprenant une étape de réaction covalente de tout ou partie desdits groupes réactifs avec un composé ignifugeant de la famille des anhydrides phosphorés par mise en contact de ladite pièce avec ledit composé ignifugeant, la mise en contact étant réalisée en présence d'au moins un fluide supercritique.

WO 2023/218009 A1

PROCÉDÉ DE MODIFICATION CHIMIQUE D'UNE PIÈCE POLYMÉRIQUE EN VUE DE LUI CONFÉRER DES PROPRIÉTÉS IGNIFUGES OU AMÉLIORER CELLES-CI

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé de modification chimique d'une pièce polymérique en vue de lui conférer des propriétés ignifuges ou améliorer
5 celles-ci, ce procédé s'effectuant dans un milieu permettant une modification chimique tant en surface qu'au cœur de la pièce polymérique, soit autrement dit dans l'ensemble du volume de la pièce.

Classiquement, les propriétés d'une pièce polymérique peuvent être modifiées ou améliorées de différentes manières, telles que par exemple :

10 -l'adjonction d'une ou plusieurs charges organiques ou inorganiques pour former un matériau composite, avec toutefois la possibilité que la présence de charges ait un effet négatif sur les propriétés du polymère que l'on ne souhaite pas modifier ; ou

-l'imprégnation du polymère avec un ou plusieurs agents chimiques permettant de conférer ou d'améliorer la propriété ciblée avec toutefois le ou les
15 inconvénients suivants :

*l'imprégnation ne résulte qu'en un traitement de surface et ne permet pas d'atteindre la pièce en profondeur, la propriété ciblée ne se trouvant ainsi que localisée en surface de la pièce ;

*l'imprégnation ne permet pas une fixation forte du ou des agents
20 chimiques, la propriété ciblée conférée par ce ou ces agents ne présentant pas une tenue satisfaisante dans le temps.

Au vu de ce qui précède, les auteurs de la présente invention se sont proposé de mettre au point un procédé de modification d'une pièce polymérique en vue
lui conférer des propriétés ignifuges ou améliorer celles-ci qui ne présente pas les
25 limitations des procédés mentionnés ci-dessus et, qui plus est, qui permet de conférer des

propriétés ignifuges ou améliorer celles-ci tout en conservant les autres propriétés inhérentes à la pièce (telles que les propriétés électriques).

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ainsi, l'invention a trait à un procédé de modification chimique d'une
5 pièce polymérique comprenant au moins un polymère comprenant, comme groupes réactifs, des groupes amides –NH-CO- et/ou des groupes hydroxyles –OH, ledit procédé comprenant une étape de réaction covalente de tout ou partie desdits groupes réactifs avec un composé ignifugeant de la famille des anhydrides phosphorés par mise en contact de ladite pièce avec ledit composé ignifugeant, la mise en contact étant réalisée en
10 présence d'au moins un fluide supercritique.

Par pièce polymérique, il est précisé qu'il s'agit, classiquement, d'une pièce en un matériau comprenant au moins un polymère comprenant, comme groupes réactifs, des groupes –NH-CO- et/ou des groupes hydroxyles, le ou lesdits polymères étant mis sous forme de la pièce, par exemple, par une technique de mise en forme, telle qu'une
15 technique de fabrication additive, par exemple, une technique d'impression 3D, comme spécifiquement, la technique spécifique MJF correspondant à l'abréviation de « *Multi Jet Fusion* » ; la technique d'extrusion/injection, le procédé de l'invention pouvant s'inscrire ainsi dans le cycle de fabrication d'une pièce au stade du « *post-process* » (c'est-à-dire le stade de finition de la pièce après sa mise en forme).

20 Grâce à l'utilisation d'au moins un fluide supercritique pour mettre en œuvre l'étape de réaction susmentionnée, il a été constaté les avantages suivants :

-la possibilité d'entraîner le composé ignifugeant en profondeur de la pièce polymérique et ainsi de permettre une modification chimique de celle-ci tant en surface qu'en profondeur en fonction du composé ignifugeant (selon son affinité pour la
25 pièce ou le fluide supercritique) et des propriétés de la pièce (notamment selon l'affinité de celle-ci pour le fluide supercritique) ;

-un pouvoir solvatant important, qui permet de solubiliser notamment des composés ignifugeants qui ne seraient pas solubles dans un milieu non supercritique ;

-la possibilité de réaliser ladite modification sans utilisation de solvant organique volatil dont l'élimination après réaction serait énergétiquement et temporellement coûteuse et dont des traces seraient susceptibles d'être présentes dans les pièces traitées ;

- 5 -la possibilité de réaliser ladite modification en limitant la quantité utilisée de réactif(s), le cas échéant, de catalyseur(s) ainsi que la quantité résiduelle de réactif(s), le cas échéant, de catalyseur(s) dans les pièces polymériques comparativement à des procédés classiques d'imprégnation.

10 Par ailleurs, le procédé de l'invention peut présenter les avantages suivants :

- 15 -un procédé facilement industrialisable comportant un faible nombre d'étapes, ne nécessitant, généralement, pas de grandes quantités de produits (ce qui est un avantage de l'utilisation d'un fluide supercritique par rapport à des techniques d'immersion dans un solvant liquide) et permettant le traitement simultané de plusieurs pièces ;

-pas de préparation préalable de la surface des pièces à traiter ;

-la possibilité de traiter tous les reliefs complexes des pièces, le cas échéant, et de maintenir la géométrie de celles-ci avec conservation de tous les détails des pièces traitées.

- 20 Par fluide supercritique, il s'entend un fluide porté à une pression et une température au-delà de son point critique, correspondant au couple de température et de pression (respectivement T_c et P_c) et au-delà duquel le fluide se situe dans son domaine supercritique et présentent des propriétés intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz avec notamment, pour particularités, une diffusivité accrue et un pouvoir de solvation facilement ajustable, ce qui facilite de fait, à la fois, l'accès au cœur de la pièce polymérique et la solubilisation du composé ignifugeant utilisé. Il s'entend que le fluide
- 25 supercritique utilisé est apte à solubiliser le composé ignifugeant utilisé.

Le fluide supercritique peut être, avantageusement, du CO_2 supercritique, notamment en raison de sa température critique faible (31°C), ce qui permet

de mettre en œuvre la réaction à basse température sans risque de dégradation du composé ignifugeant et de la pièce polymérique à traiter. Plus précisément, le CO₂ supercritique s'obtient en chauffant du dioxyde de carbone au-delà de sa température critique (31°C) et en le comprimant au-dessus de sa pression critique (73 bars). Qui plus est, le CO₂ supercritique est non inflammable, non toxique, relativement bon marché et ne nécessite pas de retraitement à l'issue du procédé, comparativement à des procédés impliquant l'utilisation exclusive de solvant organique, ce qui en fait également un solvant « vert » pertinent d'un point de vue industriel. Enfin, le CO₂ supercritique présente un bon pouvoir solvant (adaptable en fonction des conditions de pression et de température utilisées), une viscosité faible et une diffusivité importante. Enfin, sa nature gazeuse dans les conditions ambiantes de pression et de température rend, à l'issue de l'étape et une fois le CO₂ ramené à un état non supercritique, les étapes de séparation de la pièce ainsi modifiée et le milieu réactionnel (comprenant, par exemple, des composés n'ayant pas réagi) et ainsi que la réutilisation du CO₂, faciles à réaliser. Par ailleurs, le CO₂ supercritique est à même de pouvoir diffuser en profondeur de la pièce polymérique et de contribuer à son gonflement, ce qui peut faciliter l'étape de réaction covalente. Toutes ces conditions susmentionnées contribuent à faire du CO₂ supercritique un excellent choix de solvant pour mener à bien le procédé conforme à l'invention.

Plus particulièrement, le CO₂ supercritique peut être obtenu avec les conditions suivantes :

- une température allant de 31°C à 150°C, de préférence, de 70°C à 120°C ;
- une pression allant de 74 bar à 350 bar, de préférence, de 150 bar à 200 bar.

En variante, le fluide supercritique peut être un alcool supercritique (tel que du méthanol, de l'éthanol) ou un alcane supercritique (tel que le butane).

Selon l'invention, la pièce polymérique destinée à être traitée conformément au procédé de l'invention est une pièce comprenant (voire constituée exclusivement d') au moins un polymère comprenant, comme groupes réactifs, des groupes amides –NH-CO- et/ou des groupes hydroxyles –OH, tout ou partie des groupes amides –NH-CO- et/ou des groupes hydroxyles –OH réagissant, de manière covalente, avec

les groupes anhydrides du composé ignifugeant selon un mécanisme d'addition nucléophile.

En particulier, la pièce polymérique destinée à être traitée conformément au procédé de l'invention peut être une pièce comprenant (voire constituée exclusivement d') un ou plusieurs polymères comprenant, comme groupes réactifs, des groupes $-NH-CO-$, ce ou ces polymères pouvant être un ou plusieurs polyamides. Encore plus spécifiquement, la pièce polymérique peut être une pièce en polyamide-12 et encore plus particulièrement, une pièce en polyamide-12 obtenue par impression 3D, ce type de pièce étant classiquement constitué de grains de polyamide-12 adhérant les uns aux autres *via* une encre de cohésion comprenant, entre autres, des particules de carbone. D'un point de vue pratique, lors de l'impression 3D, ces particules de carbone s'échauffent par absorption de lumière provoquant ainsi l'adhésion des particules de polyamide-12 par fusion. La pièce polymérique peut être également une pièce en polyamide-11 ou en un copolymère comprenant au moins un motif répétitif porteur d'une fonction amide. Encore plus particulièrement, la pièce polymérique peut être une pièce comprenant un copolymère bloc comprenant au moins un bloc polyamide, un exemple de copolymère bloc pouvant être un copolymère bloc comprenant un bloc de polyamide 12, un bloc de polyamide 11 et un bloc de polyuréthane thermoplastique.

La pièce peut être également une pièce polymérique, par exemple une pièce en polyamide, utilisée pour des applications d'électronique imprimée et, plus spécifiquement, une pièce comprenant des pistes conductrices, telles que des pistes conductrices en argent ou en cuivre, par exemple, imprimées en surface et/ou au cœur de la pièce.

Le composé ignifugeant utilisé dans le procédé conforme à l'invention est un composé anhydride phosphoré, c'est-à-dire un composé comprenant au moins une fonction anhydride phosphoré de formule $-O-PO-O-$ et, plus spécifiquement, un composé anhydride phosphoré cyclique, ce qui signifie, en d'autres termes que la ou les fonctions anhydrides phosphorés $-O-PO-O-$ sont incluses dans un cycle.

Le choix d'un composé anhydride phosphoré comme composé ignifugeant présente les avantages suivants :

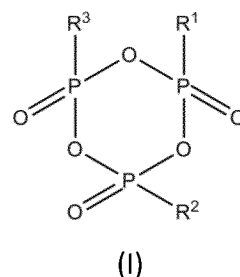
-il présente des propriétés ignifuges favorables pour améliorer la résistance au feu de la pièce ainsi traitée ;

-il est soluble dans les fluides supercritiques et, en particulier, dans le CO₂ supercritique ;

5 -il est réactif chimiquement vis-à-vis des polymères comprenant, comme groupes réactifs, des groupes amides –NH-CO- et/ou des groupes hydroxyles –OH, pour s’y greffer de manière covalente, par une réaction d’addition nucléophile.

En particulier, le composé ignifugeant peut répondre à la formule (I) suivante :

10 [Chem. 1]



dans laquelle R¹, R² et R³ représentent, indépendamment l’un de l’autre, un groupe alkyle et, en particulier, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, plus spécifiquement de 2 à 4 atomes de carbone, par exemple, un groupe éthyle, un groupe *n*-propyle, un groupe *tert*-butyle.

Des composés ignifugeants particuliers adaptés à la mise en œuvre du procédé de l’invention peuvent être les composés spécifiques suivants :

20 -le composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, dans laquelle R¹, R² et R³ représentent un groupe éthyle ;

-le composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, dans laquelle R¹, R² et R³ représentent un groupe *n*-propyle ;

-le composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, dans laquelle R¹, R² et R³ représentent un groupe *n*-butyle ;

25 -le composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, dans laquelle R¹, R² et R³ représentent un groupe *tert*-butyle ;

-le composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, dans laquelle R¹

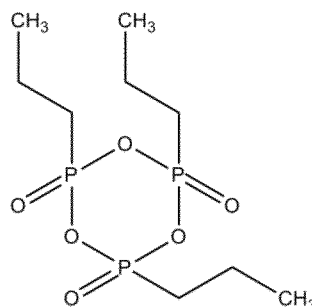
représente un groupe méthyle, R^2 et R^3 représentent un groupe *n*-propyle ;

-le composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, dans laquelle R^1 représente un groupe éthyle, R^2 et R^3 représentent un groupe *n*-propyle ;

5 -le composé de formule (I) définie ci-dessus, dans laquelle R^1 représente un atome d'hydrogène, R^2 et R^3 représentent un groupe *n*-propyle.

De manière avantageuse, le composé ignifugeant répond à la formule (II) suivante :

[Chem. 2]



(II)

ce composé correspondant à l'anhydride propane phosphonique (CAS 68957-94-8) disponible commercialement.

En outre, l'étape de réaction covalente peut être réalisée en présence d'au moins un cosolvant, qui peut permettre d'améliorer la solubilité du composé ignifugeant dans le fluide supercritique et/ou son pompage par la pompe du dispositif, dans lequel se déroule tout ou partie du procédé et/ou d'améliorer la plasticité de la pièce polymérique et faciliter ainsi l'accession du composé ignifugeant au cœur de la pièce polymérique.

A titre d'exemple, lorsque le composé fonctionnel est un composé ignifugeant de formule (II) ci-dessus, le cosolvant peut être un solvant amide, tel que le diméthylformamide ; un solvant ester, tel que l'acétate d'éthyle ; un solvant éther, tel que le 2-méthyltétrahydrofurane, le tétrahydrofurane ; un solvant cétonique tel que l'acétone ; un solvant alcoolique tel que l'éthanol.

L'étape de réaction covalente peut impliquer exclusivement, outre le fluide supercritique, la pièce, le composé ignifugeant et éventuellement un cosolvant.

Plus spécifiquement, l'étape de réaction covalente peut comporter les opérations suivantes :

-une opération de placement, dans un réacteur, de la pièce polymérique et du composé ignifugeant ;

5 -une opération d'introduction de CO₂ dans le réacteur ;

-une opération de mise sous pression et chauffage du réacteur à une température supérieure à la température critique du CO₂ et à une pression supérieure à la pression critique du CO₂, cette température et cette pression étant maintenues jusqu'à imprégnation complète de la pièce par le composé ignifugeant et réaction covalente de la
10 pièce avec le composé ignifugeant.

En variante, l'étape de réaction covalente peut comporter les opérations suivantes ;

-une opération de placement, dans un réacteur, de la pièce polymérique et du composé ignifugeant ;

15 -une opération d'introduction de CO₂ dans le réacteur ;

-une opération de mise sous pression et chauffage du réacteur à une température supérieure à la température critique du CO₂ et à une pression supérieure à la pression critique du CO₂, cette température et cette pression étant maintenues jusqu'à imprégnation complète de la pièce par le composé ignifugeant ;

20 -après retour à des conditions non supercritiques, une opération de transfert de la pièce ainsi traitée dans une étuve à une température appropriée pour finaliser la réaction de greffage covalent entre la pièce et le composé ignifugeant et, si besoin est, éliminer le cosolvant présent.

L'opération de placement peut être effectuée, avantageusement, de
25 sorte à ce qu'il n'y ait pas de contact direct entre la pièce polymérique et le composé ignifugeant et l'éventuel cosolvant.

A l'issue de l'étape de réaction, les pièces polymériques sont ainsi modifiées chimiquement et sont liées de manière covalente à (ou greffées, de manière covalente, par) des restes du ou des composés ignifugeants.

30 Il s'entend, par restes du ou des composés ignifugeants, ce qu'il subsiste

du ou des composés ignifugeants après réaction covalente de celui-ci ou de ceux-ci avec des groupes réactifs de la pièce polymérique.

En variante encore, l'étape de réaction covalente peut comprendre les opérations suivantes :

- 5 -une opération de placement, dans un réacteur, de la pièce polymérique;
- une opération d'introduction dans le réacteur du CO₂ et d'un composé ignifugeant préalablement solubilisé dans un réacteur tampon ;
- une opération de mise sous pression et chauffage du réacteur à une température supérieure à la température critique du CO₂ et à une pression supérieure à la
- 10 pression critique du CO₂, cette température et cette pression étant maintenues jusqu'à imprégnation complète de la pièce par le composé ignifugeant et réaction covalente de la pièce avec le composé ignifugeant.

Enfin, l'étape de réaction covalente peut comprendre les opérations suivantes :

- 15 -une opération de placement, dans un réacteur, de la pièce polymérique;
- une opération d'introduction dans le réacteur du CO₂ ;
- une opération de mise sous pression et chauffage du réacteur à une température supérieure à la température critique du CO₂ et à une pression supérieure à la
- 20 pression critique du CO₂ suivie de l'introduction du composé ignifugeant une fois la température et la pression critiques dépassées, cette température et cette pression étant maintenues jusqu'à imprégnation complète de la pièce par le composé ignifugeant et
- réaction covalente de la pièce avec le composé ignifugeant.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre dans un dispositif, par exemple, du type autoclave, comme illustré sur la figure 1 jointe en annexe comprenant

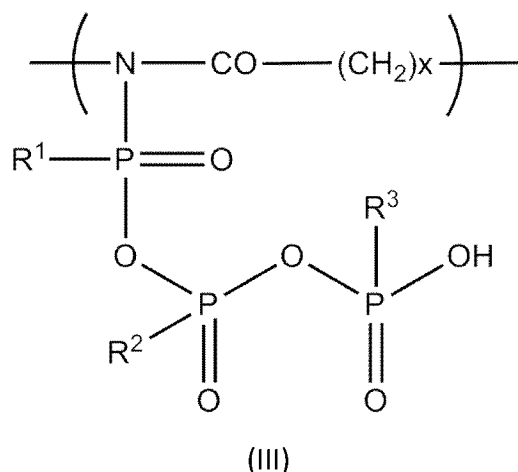
25 une enceinte 1 destinée à réceptionner les échantillons à traiter 3, le composé ignifugeant et l'éventuel cosolvant dans un cristalliseur 5, le fluide supercritique, des moyens de régulation de la pression de ladite enceinte pour une mise sous pression au-delà de la pression critique (par exemple, *via* une pompe 7 communiquant avec l'enceinte et une vanne de dépressurisation 9) et des moyens de chauffage (non représentés, ladite enceinte

30 étant relié à un réservoir de fluide supercritique 11.

A l'issue de l'étape de réaction, le fluide supercritique est, classiquement, ramené à un état non supercritique par suppression des conditions supercritiques, notamment, par dépressurisation.

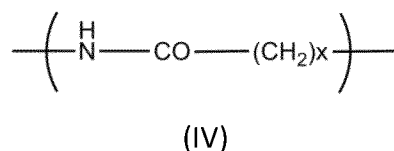
L'invention a trait également à une pièce polymérique susceptible d'être obtenue par le procédé de l'invention tel que défini ci-dessus, et plus spécifiquement une pièce polymérique susceptible d'être obtenue par le procédé de l'invention, dans lequel le polymère comprend, comme groupes réactifs, des groupes amides $-NH-CO-$ et le composé ignifugeant répond à la formule (I) susmentionnée, ladite pièce modifiée comprenant au moins un polymère comprenant au moins un motif répétitif répondant à la formule (III) suivante :

[Chem. 3]



et éventuellement au moins un motif répétitif répondant à la formule (IV) suivante :

[Chem. 4]



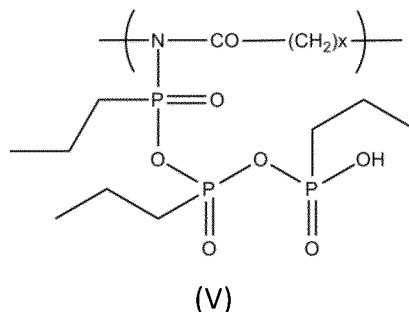
R^1, R^2 et R^3 étant tels que définis ci-dessus, par exemple, R^1, R^2 et R^3 représentant un groupe n-propyle, et x étant égal à 10 ou 11.

Il est entendu que le motif répétitif de formule (III) est un motif résultant de la réaction des groupes -NHCO- du ou des polymères initiaux avec un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, la présence éventuelle du motif répétitif de formule

(IV) se produisant lorsque le composé de formule (I) ne réagit avec la totalité des groupes -NHCO- du ou des polymères initiaux.

Des polymères pouvant entrer dans la constitution des pièces conformes à l'invention sont, en particulier, des polymères comprenant au moins un motif répétitif répondant à la formule (V) suivante :

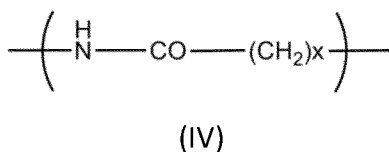
[Chem. 5]



avec x étant égal à 10 ou 11 ;

et éventuellement au moins un motif répétitif répondant à la formule (IV) suivante :

[Chem. 4]



R^1 , R^2 et R^3 étant tels que définis ci-dessus et x étant égal à 10 ou 11.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans la description détaillée non limitative ci-dessous.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[Fig. 1] est une représentation schématique d'un dispositif utilisable pour la mise en œuvre du procédé de l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PRÉFÉRÉS

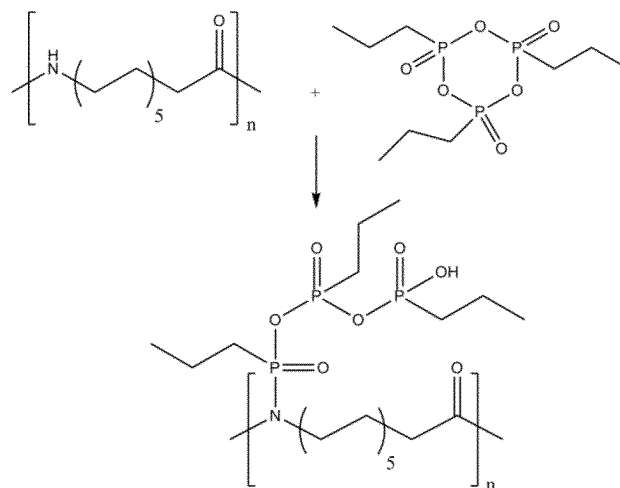
EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation de pièces modifiées conformément au procédé de l'invention et, plus spécifiquement, d'échantillons en polyamide-12 greffés

par de l'anhydride propane phosphonique, cette modification étant réalisée sous CO₂ supercritique dans un réacteur spécifique.

Le schéma réactionnel simplifié de cette réaction peut être le suivant :

[Chem. 6]



5

n correspondant au nombre de répétition de l'unité répétitive prise entre crochets.

Le réacteur spécifique susmentionné est un réacteur autoclave en acier inoxydable du type « batch » de 600 mL muni d'un système de chauffage externe. Le CO₂ est introduit dans le réacteur avec une pompe à double piston dont les têtes sont refroidies à une température inférieure à 5 °C pour avoir du CO₂ en phase liquide et éviter des problèmes de cavitation lors de l'injection dans le réacteur. Le réacteur est préchauffé à une température au-dessus de 31°C, afin d'éviter la présence de CO₂ liquide dans le réacteur. Le réacteur est muni, en son fond, d'un cristalliseur destiné à accueillir le composé ignifugeant. Les échantillons en polyamide-12 sont suspendus dans le réacteur sans être en contact avec le cristalliseur et le composé ignifugeant.

10

15

Plus spécifiquement, les échantillons en polyamide-12 consistent en une éprouvette de 4,38 g et dimensions (125,13 mm pour la longueur, 13,04 mm pour la largeur et 2,84 mm pour l'épaisseur), cet échantillon étant dénommé ci-dessous Echantillon 2, et en une éprouvette de 4,26 g et dimensions (124,99 mm pour la longueur, 12,89 mm pour la largeur et 2,71 mm pour l'épaisseur), cet échantillon étant dénommé ci-dessous Echantillon 3.

20

L'échantillon 2 est soumis à l'action du composé ignifugeant (5,7 g dans le cristalliseur) en présence de CO₂ supercritique (200 bar, 50°C pendant 6 heures), tandis que l'échantillon 3 est soumis à l'action du composé ignifugeant (5,57 g dans le cristalliseur) en présence de CO₂ supercritique (200 bar, 120°C pendant 6 heures).

5 Le réacteur est ensuite ouvert et les échantillons sont placés dans une étuve à une température de 120°C pour finaliser la réaction de greffage covalent du composé ignifugeant ainsi imprégné dans les échantillons.

Une fois les échantillons ainsi traités, leurs propriétés ignifuges sont évaluées avec un test représentatif de la norme UL94V :

- 10 -Test d'inflammation verticale de l'éprouvette, flamme orientée à 45° et appliquée à la base de l'éprouvette ;
- Coton situé à 20 cm sous l'éprouvette afin d'évaluer l'inflammabilité des éventuelles gouttes ;
- 2 inflammations successives ;
- 15 -Flamme alimentée en gaz méthane, de puissance nominale 50 W, débit de CH₄ : 105 cm³/min.

Ce test est utilisé pour déterminer l'appartenance d'un matériau aux classes de feu UL 94 V-0, V-1, V-2. Sous inflammation multiple, on évalue à cet effet à la fois la durée de combustion et d'incandescence résiduelles et la coulée de gouttes enflammées

20 provenant de l'échantillon.

Le tableau ci-dessus recense les critères à respecter pour les grades V0, V1 et V2 de la norme UL94.

[Table 1]

	V0	V1	V2
Durée de combustion résiduelle après inflammation	<10s	<30s	<30s
Durée de combustion résiduelle après la deuxième inflammation	<10s	<30s	<30s
Coulée de gouttes enflammées	non	non	oui

Combustion intégrale de l'échantillon	non	non	non
---------------------------------------	-----	-----	-----

Pour les différents échantillons traités, les résultats des tests d'inflammation sont consignés dans le tableau ci-dessous :

[Table 2]

Echantillon	Performance au test de flamme (par ordre croissant de résistance $V2 < V1 < V0$)	Commentaire
Echantillon 1	<V2	Inflammation du coton
Echantillon 2	V0	Pas d'inflammation du coton
Echantillon 3	V0	Pas d'inflammation du coton

5

l'échantillon 1 correspondant à une éprouvette en polyamide-12 non traitée.

Les échantillons traités conformément au procédé de l'invention répondent au grade V0, ce qui atteste d'excellentes propriétés ignifuges.

10

L'existence d'un greffage covalent a été démontrée par deux techniques d'analyse, la RMN du phosphore et une analyse XPS.

Pour la RMN du phosphore, un échantillon traité, une référence (en l'occurrence, un échantillon en polyamide-12 non traité) et le composé ignifugeant ont été dissous dans un solvant du polyamide-12.

15

L'analyse RMN du phosphore indique qu'il n'y a pas de signal spécifique pour la référence, alors que le composé ignifugeant présente un signal caractéristique. En revanche, le signal obtenu avec l'échantillon traité étant très différent des autres, cela indique que l'environnement chimique du phosphore est spécifique au traitement et donc qu'il résulte d'un greffage covalent.

20

Quant à l'analyse XPS, le signal XPS de l'azote de l'échantillon en polyamide-12 non traité présente un pic caractéristique à 399,8 eV, tandis que l'analyse

XPS de l'azote sur un échantillon de PA12 traité montre toujours un pic caractéristique à 399,8 eV, mais également un autre pic à 401,7 eV caractéristique de la liaison N-P.

En outre, la porosité du matériau à traiter permet de favoriser la pénétration à cœur du traitement. Les exemples ci-dessus ont été obtenus sur des pièces
5 présentant une densité allant de 0,92 à 0,97. Pour des essais réalisés avec des pièces de densité allant de 0,86 à 0,89, le suivi du signal à 401,7 eV dans l'épaisseur de la pièce indique la pénétration du traitement en profondeur dans l'échantillon.

Il ressort ainsi que des propriétés ignifuges efficaces sont obtenues dès les faibles taux de charge en raison de la pénétration du traitement dans l'épaisseur du
10 matériau, contrairement à ce qu'on pourrait obtenir avec d'autres procédés de traitements plus surfaciques.

Le procédé conforme à l'invention peut également être utilisé sur d'autres types de pièces en polyamide-12, comme des pièces utilisées pour des
15 applications d'électroniques imprimées. Des pièces contenant des pistes conductrices d'argent (imprimées en surface ou à cœur de l'échantillon) ont également été traitées par ce procédé avec le même taux de succès, tout en gardant intact les performances électriques (vérification faite par la mesure de la résistance électrique de la piste).

Revendications

1. Procédé de modification chimique d'une pièce polymérique comprenant au moins un polymère comprenant, comme groupes réactifs, des groupes amides –NH-CO- et/ou des groupes hydroxyles –OH, ledit procédé comprenant une étape de réaction covalente de tout ou partie desdits groupes réactifs avec un composé ignifugeant de la famille des anhydrides phosphorés par mise en contact de ladite pièce avec ledit composé ignifugeant, la mise en contact étant réalisée en présence d'au moins un fluide supercritique.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le fluide supercritique est du CO₂ supercritique.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la pièce polymérique est une pièce comprenant un ou plusieurs polyamides.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la pièce polymérique est une pièce en polyamide-12.

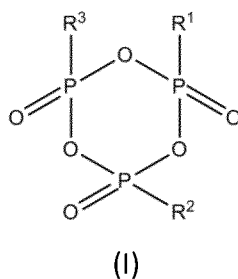
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la pièce polymérique est une pièce polymérique comprenant des pistes conductrices.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé ignifugeant est un composé anhydride phosphoré cyclique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé ignifugeant répond à la formule (I) suivante :

[Chem. 1]

17



dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle.

5

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le groupe alkyle est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 10 atomes de carbone.

9. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le composé ignifugeant est un composé choisi parmi les composés suivants :

10

-le composé de formule (I) telle que définie à la revendication 7, dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 représentent un groupe éthyle ;

-le composé de formule (I) telle que définie à la revendication 7, dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 représentent un groupe *n*-propyle ;

15

-le composé de formule (I) telle que définie à la revendication 7, dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 représentent un groupe *n*-butyle ;

-le composé de formule (I) telle que définie à la revendication 7, dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 représentent un groupe *tert*-butyle ;

-le composé de formule (I) telle que définie à la revendication 7, dans laquelle R^1 représente un groupe méthyle, R^2 et R^3 représentent un groupe *n*-propyle ; ou

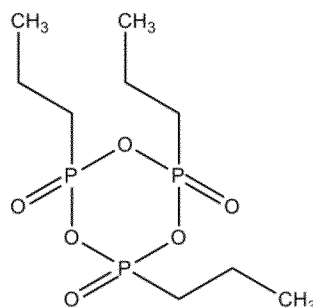
20

-le composé de formule (I) telle que définie à la revendication 7, dans laquelle R^1 représente un groupe éthyle, R^2 et R^3 représentent un groupe *n*-propyle.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé ignifugeant répond à la formule (II) suivante :

25

[Chem. 2]



(II)

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de réaction covalente d'une pièce polymérique est réalisée en présence d'au moins un cosolvant.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de réaction covalente comprend les opérations suivantes :

- une opération de placement, dans un réacteur, de la pièce polymérique et du composé ignifugeant ;

- une opération d'introduction de CO₂ dans le réacteur ;

- une opération de mise sous pression et chauffage du réacteur à une température supérieure à la température critique du CO₂ et à une pression supérieure à la pression critique du CO₂, cette température et cette pression étant maintenues jusqu'à imprégnation complète de la pièce par le composé ignifugeant et réaction covalente de la pièce avec le composé ignifugeant.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'étape de réaction covalente comprend les opérations suivantes :

- une opération de placement, dans un réacteur, de la pièce polymérique et du composé ignifugeant ;

- une opération d'introduction de CO₂ dans le réacteur ;

- une opération de mise sous pression et chauffage du réacteur à une température supérieure à la température critique du CO₂ et à une pression supérieure à la

pression critique du CO₂, cette température et cette pression étant maintenues jusqu'à imprégnation complète de la pièce par le composé ignifugeant ;

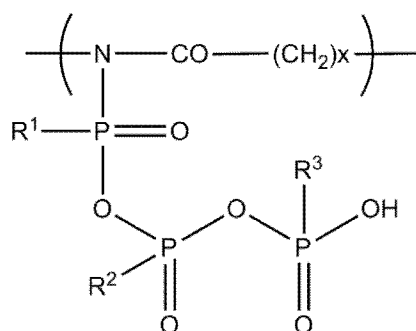
-après retour à des conditions non supercritiques, une opération de transfert de la pièce ainsi traitée dans une étuve à une température appropriée pour finaliser la réaction de greffage covalent entre la pièce et le composé ignifugeant.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel l'étape de réaction covalente comprend les opérations suivantes :

-une opération de placement, dans un réacteur, de la pièce polymérique;
-une opération d'introduction dans le réacteur du CO₂ et d'un composé ignifugeant préalablement solubilisé dans un réacteur tampon ;

-une opération de mise sous pression et chauffage du réacteur à une température supérieure à la température critique du CO₂ et à une pression supérieure à la pression critique du CO₂, cette température et cette pression étant maintenues jusqu'à imprégnation complète de la pièce par le composé ignifugeant et réaction covalente de la pièce avec le composé ignifugeant.

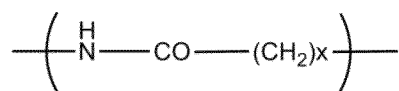
15. Pièce polymérique susceptible d'être obtenue par le procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, ladite pièce comprenant au moins un polymère comprenant au moins un motif répétitif répondant à la formule (III) suivante :
[Chem. 3]



(III)

et éventuellement au moins un motif répétitif répondant à la formule (IV) suivante :

[Chem. 4]



(IV)

R¹, R² et R³ étant tels que définis à la revendication 7 et x étant égal à 10 ou 11.

5

16. Pièce polymérique selon la revendication 14, dans laquelle R¹, R² et R³ représentent un groupe n-propyle.

[Fig. 1]

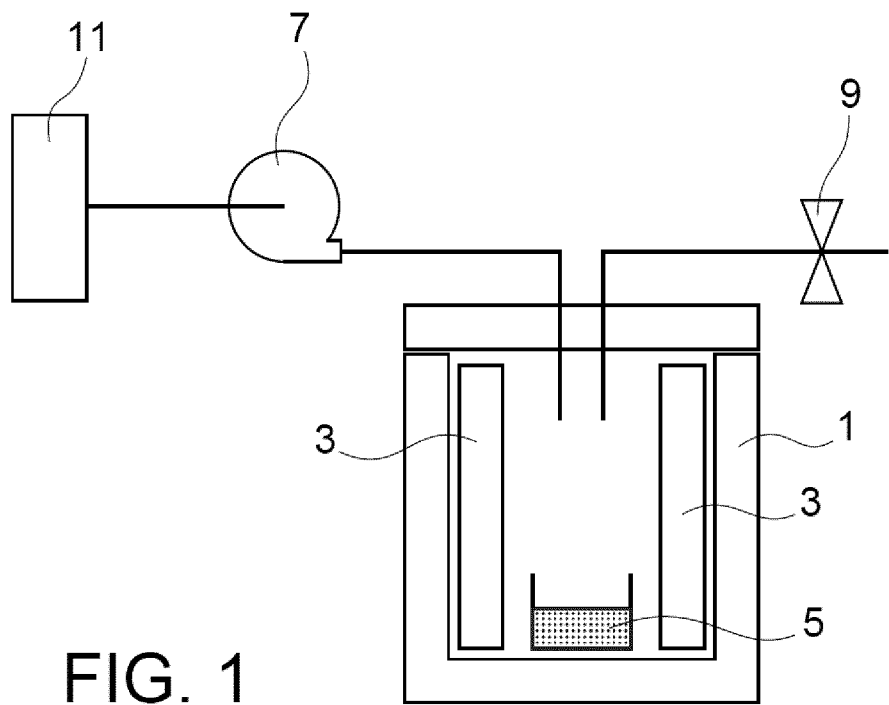


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/062690**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C08J 7/06**(2006.01)i; **C08J 7/12**(2006.01)i; **C08L 77/02**(2006.01)i; **C09K 21/14**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J; G02F; C09J; C08L; C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 3107526 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 27 August 2021 (2021-08-27)	1-6,11-14
A	paragraph [0036]; claims	7-10,15,16
Y	FR 3113289 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 11 February 2022 (2022-02-11)	1-6,11-14
A	claims	7-10,15,16
A	WO 2021076169 A1 (LANXESS SOLUTIONS US INC [US]) 22 April 2021 (2021-04-22)	1-16
	page 15, lines 9-14; claims	
Y	EP 0862598 A2 (SIEMENS AG [DE]) 09 September 1998 (1998-09-09)	1-6,11-14
A	page 2, line 58 - page 2, line 52; claims	7-10,15,16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 August 2023

Date of mailing of the international search report

16 August 2023

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Frison, Céline

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2023/062690

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
FR	3107526	A1	27 August 2021	CA	3168078	A1	02 September 2021
				CN	115175957	A	11 October 2022
				EP	4090698	A1	23 November 2022
				FR	3107526	A1	27 August 2021
				JP	2023515159	A	12 April 2023
				KR	20220147086	A	02 November 2022
				US	2023047059	A1	16 February 2023
				WO	2021170936	A1	02 September 2021
FR	3113289	A1	11 February 2022	EP	4192907	A1	14 June 2023
				FR	3113289	A1	11 February 2022
				WO	2022034274	A1	17 February 2022
WO	2021076169	A1	22 April 2021	AU	2019470435	A1	21 April 2022
				CA	3157722	A1	22 April 2021
				CN	114555613	A	27 May 2022
				EP	4045512	A1	24 August 2022
				IL	292220	A	01 June 2022
				JP	2022553226	A	22 December 2022
				KR	20220084097	A	21 June 2022
				WO	2021076169	A1	22 April 2021
EP	0862598	A2	09 September 1998	CN	1202917	A	23 December 1998
				DE	19543890	A1	28 May 1997
				EP	0862598	A2	09 September 1998
				JP	2000500517	A	18 January 2000
				KR	19990071522	A	27 September 1999
				WO	9719119	A2	29 May 1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2023/062690

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08J7/06 C08J7/12 C08L77/02 C09K21/14 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08J G02F C09J C08L C09K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 3 107 526 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 27 août 2021 (2021-08-27)	1-6,
A	alinéa [0036]; revendications	11-14
	-----	7-10, 15,
		16
Y	FR 3 113 289 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR])	1-6,
	11 février 2022 (2022-02-11)	11-14
A	revendications	7-10, 15,
	-----	16
A	WO 2021/076169 A1 (LANXESS SOLUTIONS US INC [US]) 22 avril 2021 (2021-04-22)	1-16
	page 15, lignes 9-14; revendications	

Y	EP 0 862 598 A2 (SIEMENS AG [DE])	1-6,
	9 septembre 1998 (1998-09-09)	11-14
A	page 2, ligne 58 - page 2, ligne 52; revendications	7-10, 15,
	-----	16
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
7 août 2023		16/08/2023
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Frison, Céline

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2023/062690

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3107526	A1	27-08-2021	CA 3168078 A1	02-09-2021
			CN 115175957 A	11-10-2022
			EP 4090698 A1	23-11-2022
			FR 3107526 A1	27-08-2021
			JP 2023515159 A	12-04-2023
			KR 20220147086 A	02-11-2022
			US 2023047059 A1	16-02-2023
			WO 2021170936 A1	02-09-2021
FR 3113289	A1	11-02-2022	EP 4192907 A1	14-06-2023
			FR 3113289 A1	11-02-2022
			WO 2022034274 A1	17-02-2022
WO 2021076169	A1	22-04-2021	AU 2019470435 A1	21-04-2022
			CA 3157722 A1	22-04-2021
			CN 114555613 A	27-05-2022
			EP 4045512 A1	24-08-2022
			IL 292220 A	01-06-2022
			JP 2022553226 A	22-12-2022
			KR 20220084097 A	21-06-2022
			WO 2021076169 A1	22-04-2021
EP 0862598	A2	09-09-1998	CN 1202917 A	23-12-1998
			DE 19543890 A1	28-05-1997
			EP 0862598 A2	09-09-1998
			JP 2000500517 A	18-01-2000
			KR 19990071522 A	27-09-1999
			WO 9719119 A2	29-05-1997